

EP1129764

Publication Title:

Catalyst for purifying diesel engines exhaust gases and process for its preparation

Abstract:

Abstract of EP1129764

A diesel engine gas catalyst has a zeolite with aluminum oxide or silicon dioxide, or titanium dioxide, or zirconium dioxide and aluminum silicate. The catalyst also has either platinum or rhodium and iridium. The noble metal has a median oxidation level of +2.5, with more than 3 metal ligands, and less than three oxygen ligands. Crystalline substances of average particle size 1-6 nm are present on the surface of the zeolite and substrate oxides. An independent claim is also included for the production of the diesel exhaust catalytic converter. The ratio of the substrate oxide to the zeolite is 10:1-2:1. The mass ratio of the noble metal on the zeolite to the noble metals on the substrate oxide is 1:100-1:10. The noble metals are present in a concentration of 0.05-10 wt.% w.r.t the overall weight of the catalyst. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

(51) Int Cl.7: **B01D 53/94, B01J 23/40**

(21) Anmeldenummer: **00104212.6**

(22) Anmeldetag: **01.03.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **dmc2 Degussa Metals Catalysts**
Cerdec AG
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Domesle, Dr. Rainer**
63755 Alzenau-Kälberau (DE)
• **Klein, Dr. Harald**
63856 Bessenbach (DE)
• **Kreuzer, Dr. Thomas**
61184 Karben (DE)
• **Lox, Dr. Egbert**
63403 Hanau (DE)

(54) **Katalysator für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren, welcher wenigstens einen Zeolithen sowie zusätzlich wenigstens eines der Trägeroxide Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und Aluminiumsilicat und wenigstens eines der Edelmetalle Platin, Palladium, Rhodium und Iridium

enthält. Der Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, dass die Atome der Edelmetalle eine mittlere Oxidationsstufe von weniger als +2,5 aufweisen, im Mittel mehr als 3 Metall-Liganden und weniger als 3 Sauerstoff-Liganden besitzen und auf den Zeolithen und Trägeroxiden in Form von Kristalliten mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 1 und 6 nm vorliegen.

Beschreibung

- [0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren, welcher wenigstens einen Zeolithen sowie zusätzlich wenigstens eines der Trägeroxide Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titan-
 5 dioxid und Aluminiumsilicat und wenigstens eines der Edelmetalle Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Gold und Silber enthält.
- [0002]** Das Abgas von Dieselmotoren weist Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxi-
 10 de (NO_x), Schwefeldioxid (SO₂) und Rußpartikel als Luftschadstoffe auf. Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe umfassen Paraffine, Olefine, Aldehyde und Aromaten. Im Vergleich zu den Abgasen von Benzinmotoren weisen Diesel-
 15 abgase einen wesentlich höheren Anteil an schwer oxidierbaren, langkettigen Paraffinen auf, die zu einem großen Teil auf den Rußpartikeln als sogenannte VOFs (VOF = volatile organic fraction) kondensiert sind und damit die Partikel-
 fracht des Abgases erhöhen. Das im Abgas enthaltene Schwefeldioxid entstammt dem Schwefelgehalt des Diesel-
 kraftstoffes. Durch Oxidation zu Schwefeltrioxid können sich Sulfate bilden, die sich ebenfalls an den Rußpartikeln
 anlagern und die Masse der Partikel vergrößern.
- [0003]** Darüber hinaus sind Dieselabgase überstöchiometrisch zusammengesetzt, das heißt ihr Sauerstoffgehalt ist
 höher, als für die vollständige Verbrennung aller brennbaren Bestandteile des Abgases nötig wäre. Gewöhnlich liegt
 20 die Sauerstoffkonzentration im Dieselabgas zwischen 3 und 10 Vol.-%, während sie bei stöchiometrisch zusammen-
 gesetzten Abgasen von Benzinmotoren nur etwa 0,7 Vol.-% beträgt.
- [0004]** Die hohe Sauerstoffkonzentration von Dieselabgasen beruht auf der Tatsache, dass Dieselmotoren mit einem
 25 großen Luft/Kraftstoff-Verhältnis (kg Luft/kg Kraftstoff) von über 18 betrieben werden. Stöchiometrisch betriebene Ben-
 zinmotoren arbeiten dagegen mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 14,6, welches eine stöchiometrische Verbren-
 nung der Kohlenwasserstoffe ermöglicht.
- [0005]** Eine weitere Besonderheit der Dieselabgase ist ihre wesentlich geringere Temperatur verglichen mit der Tem-
 peratur von Benzinmotoren. Im Teillastbetrieb liegt die Abgastemperatur von modernen Dieselmotoren im Bereich
 30 zwischen 120 und 250°C und erreicht nur im Vollastbetrieb eine Maximaltemperatur zwischen 550 und 650°C.
- [0006]** Die tatsächliche Zusammensetzung des Abgases eines Dieselmotors hängt von dem Typ des betrachteten
 Motors ab. Darüber hinaus hat die Entwicklung der Dieselmotoren in den letzten 15 Jahren zu einer ständigen Verän-
 35 derung der Zusammensetzung des Dieselabgases geführt. Wesentliche Entwicklungsschritte waren hier die Einfüh-
 rung der Abgasrückführung (AGR) und die ständige Weiterentwicklung der Kraftstoff-Einspritzsysteme wie "Pumpe-
 Düse" und "Common-Rail". Diese Entwicklungen haben dazu geführt, dass die gegenüber Benzinmotoren schon gerin-
 gen Stickoxidemissionen von Dieselmotoren noch weiter verringert werden konnten und dass sich die Abgastem-
 peraturen ständig weiter erniedrigten. Moderne Dieselmotoren für Personenkraftwagen weisen in den überwiegenden
 Betriebszuständen Stickoxidemissionen von weniger als 100 vol.-ppm auf.
- [0007]** Die geschilderten Besonderheiten der Dieselabgase machten die Einführung spezieller Abgasreinigungssy-
 40 stemen für Dieselmotoren notwendig. Die Erfolge in der Motorenentwicklung sowie die ständig weiter verschärften ge-
 setzlichen Vorgaben bezüglich der noch zulässigen Emissionen erfordern eine ständige Weiterentwicklung der beste-
 henden Abgasreinigungssysteme für Dieselmotoren.
- [0008]** Neben der Verminderung der Partikelemission von Dieselmotoren durch die Einführung geeigneter Rußfilter
 ging es anfänglich im Wesentlichen darum, die Emissionen an Kohlenwasserstoffen durch die Einführung geeigneter
 45 Oxidationskatalysatoren zu vermindern. Da vor etwa 10 Jahren die Stickoxidemissionen von Dieselmotoren noch deut-
 lich höher lagen als heute, ging es bei der Entwicklung dieser Oxidationskatalysatoren auch darum, die Weiteroxidation
 von im Abgas enthaltenem Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid und die Weiteroxidation von Schwefeldioxid zu Schwe-
 feltrioxid zu unterdrücken.
- [0009]** Diesel-Oxidationskatalysatoren mit verminderter Neigung zur Oxidation von Stickstoffmonoxid und Schwe-
 50 feldioxid werden zum Beispiel in den Patentschriften DE 39 40 758 C2, DE 42 13 018 C1 und US 5,911,961 beschrieben.
- [0010]** Ein weiterer Entwicklungsschritt bestand in der Entwicklung von sogenannten "Lean-NO_x"-Katalysatoren.
 Solche Katalysatoren sind in der Lage, Stickoxide auch in sauerstoffreichen Abgasen zu reduzieren. Als Reduktions-
 mittel dienen hier die im Dieselabgas noch vorhandenen, unverbrannten Kohlenwasserstoffe. Reicht der Gehalt des
 Abgases an diesen Kohlenwasserstoffen für die Reduktion der Stickoxide nicht aus, so kann er durch geeignete
 55 Maßnahmen bei der Motorsteuerung oder durch eine separate Einspritzung von Dieselkraftstoff entsprechend erhöht
 werden. Dies führt natürlich auch zu einem höheren Kraftstoffverbrauch.
- [0011]** Lean-NO_x-Katalysatoren werden in der DE 196 14 540 A1, in der EP 0 427 970 A2, in der EP 0 920 913 A1
 und in der US-PS 5,897,846 beschrieben.
- [0012]** Weiterhin sind Katalysatoren bekannt geworden, die durch Speicherung der Kohlenwasserstoffe bei tiefen
 Abgastemperaturen und deren Freigabe bei höheren Abgastemperaturen die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe und
 auch von Stickoxiden verbessern sollen. Solche Katalysatoren werden in der US 5,849,255, in der WO 94/22564 sowie
 in der WO 96/39244 beschrieben.
- [0013]** Bei den zuerst genannten Oxidationskatalysatoren wird die verminderte Neigung zur Oxidation von Stick-

- stoffmonoxid und Schwefeldioxid durch Zusätze von Wolfram, Antimon, Molybdän, Nickel, Vanadium, Mangan und anderen erreicht. Bevorzugt wird Vanadium eingesetzt. So besteht die Aktivkomponente des Katalysators gemäß der DE 39 40 758 C2 aus mit Vanadium oder mit einer oxidischen Vanadiumverbindung in Berührung stehendem Platin, Palladium, Rhodium und/oder Iridium. Die Aktivkomponente ist auf feinteiligem Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliciumdioxid, Zeolith sowie deren Abmischungen abgeschieden. Zur Herstellung des Katalysators werden zunächst die oxidischen Trägermaterialien in Form einer Dispersionsbeschichtung auf einen inerten Tragkörper aufgebracht. Anschließend wird diese Dispersionsbeschichtung mit den Aktivkomponenten imprägniert. Werden für die Dispersionsbeschichtungen Mischungen aus den verschiedenen Trägeroxiden verwendet, so werden bei der nachträglichen Imprägnierung alle Bestandteile der Dispersionsbeschichtung gleichmäßig mit den Aktivkomponenten belegt.
- 5 [0014] Auch die DE 42 13 018 C1 beschreibt die Verwendung von Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliciumdioxid und Zeolith als Träger für die katalytisch aktiven Komponenten, die als mit Vanadin dotierte bzw. mit einer oxidischen Vanadin-Verbindung in Berührung stehende Edelmetalle Platin, Palladium, Rhodium und/oder Iridium vorliegen.
- 10 [0015] Der Oxidationskatalysator gemäß der US-PS 5,911,961 enthält auf einem ersten Trägeroxid Platin und/oder Palladium in Verbindung mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe Wolfram, Antimon, Molybdän, Nickel, Mangan, Eisen, Wismut und andere. Zusätzlich enthält der Katalysator weitere Oxide aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumsilicat und unter anderem auch Zeolithe. Diese zusätzlichen Oxide sind nicht mit den katalytisch aktiven Komponenten belegt.
- 15 [0016] Der Lean- NO_x -Katalysator gemäß der DE 196 14 540 A1 enthält ein oder mehrere Zeolithe sowie mindestens ein Platingruppenmetall. Der Katalysator enthält zusätzlich ein oder mehrere Trägeroxide aus der Gruppe Aluminiumsilicat, Aluminiumoxid und Titandioxid. Die katalytisch aktiven Edelmetalle dieses Katalysators sind nur auf den zusätzlichen Trägeroxiden abgeschieden.
- 20 [0017] Die EP 0 427 970 A2 beschreibt einen Lean- NO_x -Katalysator zur Verminderung der Stickoxide in einem oxidierendem Abgas mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 22. Der Katalysator enthält wenigstens einen Zeolithen mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ von größer als 10 und Porendurchmessern von 0,5 bis 1 nm. Auf den Zeolithen sind Edelmetalle abgeschieden, wobei für jedes Platingruppenmetall ein minimales Gewichtsverhältnis des Metalls zum Zeolithen nicht unterschritten werden darf, wenn auch noch nach Alterung des Katalysators gute Umsetzungsraten für Stickoxide erhalten werden sollen.
- 25 [0018] Die EP 0 920 913 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines weiteren Lean- NO_x -Katalysators. Ebenso wie bei der DE 196 14 540 A1 enthält dieser Katalysator mehrere Zeolithe sowie weitere Trägeroxide und katalytisch aktive Edelmetalle, wobei durch die Herstellung sichergestellt wird, dass die Zeolithe nicht mit den katalytisch aktiven Komponenten in Berührung kommen. Dadurch soll verhindert werden, dass die Zeolithe durch die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe verkoken.
- 30 [0019] Der Lean- NO_x -Katalysator gemäß der US-PS 5,897,846 enthält als Trägeroxide für die katalytisch aktiven Komponenten Zeolithe. Die katalytisch aktiven Komponenten sind auf den Zeolithen auf der äußeren Oberfläche in einer Schale von maximal 500 Å Dicke angeordnet.
- 35 [0020] Die US-PS 5,849,255 beschreibt einen Oxidationskatalysator, bei dem Edelmetalle aus der Platingruppe auf zwei verschiedenen Anteilen von Trägermaterialien abgeschieden sind. Der kleinere Anteil der Trägermaterialien besteht aus Aluminiumoxid, Titandioxid und Mischungen davon, während der größere Anteil der Trägermaterialien aus Zeolithen besteht. Der hohe Anteil des Katalysator an Zeolithen wird benötigt, um die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe bei tiefen Abgastemperaturen zu speichern und sie bei höheren Abgastemperaturen wieder freizugeben und der Oxidation durch die Edelmetalle zuzuführen.
- 40 [0021] Die WO 94/22564 beansprucht einen Oxidationskatalysator für die Behandlung von Dieselabgasen, welcher Ceroxid, Zeolithe und optional Aluminiumoxid enthält. Gegebenenfalls enthält der Katalysator noch Platin. Dieser Oxidationskatalysator oxidiert die im Dieselabgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid und die VOFs. In den Poren der Zeolithe werden die Kohlenwasserstoffe während der Kaltstartphase oder anderen Phasen, während derer der Katalysator relativ kalt ist, zurückgehalten, bis sie während Perioden relativ hoher Temperatur wirkungsvoll durch den Katalysator freigesetzt und oxidiert werden können.
- 45 [0022] Die WO 96/39244 beschreibt einen Katalysator für die Verminderung der Stickoxidemissionen eines Dieselmotors, welcher ein Adsorptionsmittel für Kohlenwasserstoffe und einen Lean- NO_x -Katalysator enthält. Als Adsorptionsmittel können Zeolithe verwendet werden. Das Adsorptionsmittel adsorbiert unverbrannte Kohlenwasserstoffe während kälterer Phasen des Betriebszyklusses und gibt sie während heißerer Phasen des Betriebszyklusses wieder frei, so dass mit ihrer Hilfe die im Abgas enthaltenen Stickoxide reduziert werden können.
- 50 [0023] Die DE 197 53 738 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators für die Behandlung von Dieselabgasen, der ein Aluminiumsilicat und einen Zeolithen enthält, auf denen Platin in hochdisperser Verteilung abgeschieden sind. Durch geeignete Führung der Imprägnierung eines Pulvergemisches aus Aluminiumsilicat und Zeolith wird gewährleistet, daß sich die Platinkristallite fast ausschließlich auf dem Aluminiumsilicat ablagern.
- 55 [0024] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen verbesserten Oxidationskatalysator für die Reinigung der Abgase von modernen Dieselmotoren von Personenkraftwagen zur Verfügung zu stellen, deren Abgase zum Beispiel

infolge einer Abgasrückführung nur geringe Stickoxidemissionen aufweisen und die wegen des Einsatzes von schwefelarmen Kraftstoffen nur wenig Schwefeldioxid enthalten. Der Katalysator soll insbesondere schon bei Temperaturen zwischen 120 und 170°C eine hohe Oxidationsaktivität für Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zeigen und eine hohe Alterungsbeständigkeit dieser Oxidationsaktivität aufweisen.

5 **[0025]** Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Katalysator für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren, welcher wenigstens einen Zeolithen sowie zusätzlich wenigstens eines der Trägeroxide Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Aluminiumsilicat sowie deren Mischoxide und wenigstens eines der Edelmetalle Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Gold und Silber enthält. Der Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, dass die Atome der Edelmetalle eine mittlere Oxidationsstufe von weniger als +2,5 aufweisen, im Mittel mehr als 3 Metall-Liganden und
10 weniger als 3 Sauerstoff-Liganden besitzen und auf den Zeolithen und Trägeroxiden in Form von Kristalliten mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 1 und 6 nm vorliegen.

[0026] Im Rahmen dieser Erfindung wird zwischen Zeolithen auf der einen Seite und Trägeroxiden wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Aluminiumsilicat sowie deren Mischoxide auf der anderen Seite unterschieden, obwohl auch die Zeolithe als Trägermaterial für katalytisch aktive Komponenten dienen können. Insbesondere wird im Rahmen dieser Erfindung zwischen Aluminiumsilicaten und Zeolithen unterschieden. Zeolithe sind Aluminiumsilicate mit einer speziellen Kristallstruktur, welche eine ausgeprägte Porenstruktur aufweist. Die Kristallstruktur der im Rahmen dieser Erfindung als Aluminiumsilicate bezeichneten Trägeroxide ähnelt dagegen bei niedrigen Siliciumdioxid-Gehalten der Struktur der Aluminiumoxide und wird mit zunehmender Konzentration von Siliciumdioxid amorph. Die Kristallstruktur dieser Aluminiumsilicate weicht daher von der Struktur der Zeolithe, auch bei formal gleicher Zusammensetzung, deutlich ab.

20 **[0027]** Trägeroxide und Zeolithe wirken im Katalysator als Trägermaterialien für die Edelmetalle. Um eine möglichst hochdisperse Abscheidung der Edelmetalle auf den Trägermaterialien zu ermöglichen, werden Trägermaterialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche (BET-Oberfläche; bestimmt durch Auswertung von Stickstoffadsorptionsisothermen nach DIN 66132) von mehr als 5 m²/g bevorzugt.

25 **[0028]** Der erfindungsgemäße Katalysator weist besonders niedrige Anspringtemperaturen für Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe auf. Dies wird durch die Kombination der Trägeroxide Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Aluminiumsilicat sowie deren Mischoxide mit ein oder mehreren Zeolithen sowie durch eine hohe Dispersion und einen sehr metallähnlichen Zustand der auf diesen Materialien abgeschiedenen Kristallite der Edelmetalle erreicht. Beide Materialgruppen, sowohl die Trägeroxide als auch die Zeolithe, dienen also im erfindungsgemäßen Katalysator als Trägermaterialien für die katalytisch aktiven Edelmetalle. "Metallähnlich" heißt im Rahmen dieser Patentanmeldung, daß die Metallatome in den Kristalliten eine mittlere Oxidationszahl von weniger als +2,5 und im Mittel mehr als 3 Metall-Liganden und weniger als 3 Sauerstoff-Liganden besitzen.

30 **[0029]** Es hat sich gezeigt, dass eine hohe katalytische Aktivität dann erzielt werden kann, wenn die Kristallite der Edelmetalle mittlere Partikeldurchmesser von weniger als 6 nm aufweisen und gleichzeitig im oben beschriebenen Sinne metallähnlich sind. Es handelt sich hierbei um zwei zueinander widerstrebende Forderungen, die nur unter Einhaltung bestimmter Maßnahmen bei der Fertigung gleichzeitig erfüllt werden können. Wie diese Forderungen dennoch gleichzeitig erfüllt werden können, wird weiter unten beschrieben. Trotz dieser Maßnahmen kann aber bei Metallkristalliten unter 1 nm mittleren Durchmessers eine zunehmende Oxidation nicht verhindert werden. Bei ihnen läßt sich die Oxidationszahl von weniger als +2,5 daher nicht mit der notwendigen Sicherheit einhalten.

40 **[0030]** Partikelgröße, Oxidationszahl, Zahl der Metall- und Sauerstoff-Liganden können durch geeignete Analyseverfahren am frischen Katalysator ermittelt werden. Für die Bestimmung der mittleren Partikelgrößen der Metallkristallite eignet sich die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop. Hierzu wird das Katalysatormaterial in einer geeigneten Masse eingebettet. Von einem Dünnschliff (Dicke circa 100 nm) des eingebetteten Materials wird dann im Transmissionselektronenmikroskop eine fotografische Aufnahme angefertigt und die Partikelgrößenverteilung der Platinkristallite durch Auswertung von bis zu 2000 Platinkristalliten bestimmt.

45 **[0031]** Die mittlere Oxidationszahl und die mittlere Anzahl der Metall- und Sauerstoff-Liganden lassen sich mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie ermitteln. Insbesondere wird die Oxidationszahl durch XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) bestimmt und die Zahl der Metall- und Sauerstoff-Liganden durch EXAFS (Extended Absorption Fine Structure). Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wird an zu Tabletten verpressten Pulverproben von 0,1 mm Dicke und bei einem Messfleckdurchmesser von 1 mm vorgenommen, so dass sie eine sichere, integrale Aussage über die mittlere Oxidationszahl und mittlere Zahl der Metall- und Sauerstoffliganden der Platinkristallite über das Meßvolumen liefert.

50 **[0032]** Den mit den Edelmetallen beschichteten Zeolithen kommt eine besondere Bedeutung für die Erzielung einer möglichst niedrigen Anspringtemperatur für die Kohlenwasserstoffe des Dieselaabgases zu. Zeolithe weisen aufgrund ihrer sauren Oberflächeneigenschaften eine hohe Spaltungsaktivität (Crackaktivität) für die langkettigen Kohlenwasserstoffe des Abgases auf. Die langkettigen Moleküle werden also durch Kontakt mit den Zeolithen in kleinere Bruchstücke zerlegt, die dann leichter durch die auf den Zeolithen abgelagerten Edelmetalle oxidiert werden können.

[0033] Der erfindungsgemäße Katalysator nutzt also nicht die Speicherwirkung der Zeolithe für Kohlenwasserstoffe

aus, wie es zum Beispiel die US-PS 5,849,255 tut, sondern setzt ihre katalytischen Eigenschaften ein, um die Anspringtemperatur für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe möglichst herabzusetzen. Wegen der niedrigen Anspringtemperatur kommt es zu keiner wesentlichen Speicherung der Kohlenwasserstoffe auf den Zeolithen. Der Anteil der Zeolithe am Katalysator bemisst sich daher nicht nach der benötigten Speicherkapazität für Kohlenwasserstoffe sondern nur nach ihrer promotierenden Wirkung, die sie auf die Oxidationsaktivität der katalytisch aktiven Edelmetalle ausüben. Dieser Anteil kann, wie sich gezeigt hat, wesentlich niedriger gehalten werden als es gemäß der US-PS 5,849,255 der Fall ist.

[0034] Für den erfindungsgemäßen Katalysator sind daher Gewichtsverhältnisse zwischen den Trägeroxiden und den Zeolithen zwischen 10:1 und 2:1 völlig ausreichend, bevorzugt werden Gewichtsverhältnisse von 8:1 bis 3:1, und insbesondere von 8:1 bis 4:1 eingesetzt. Mit einem Gewichtsverhältnis von 6:1 wurden besonders günstige und alterungsbeständige Oxidationsaktivitäten für Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe erzielt. Ein höherer Anteil der Zeolithe an der katalytisch aktiven Beschichtung als es einem Gewichtsverhältnis von 2:1 entspricht wirkt sich zunehmend nachteilig auf die katalytische Aktivität aus. Der Grund hierfür ist die Diffusionshemmung durch die relativ kleinen Poren der Zeolithe, die sich insbesondere bei hohen Raumgeschwindigkeiten negativ auswirkt. Dieser Effekt wird durch einen relativ großen Gehalt des Katalysators an den genannten Trägeroxiden gemildert, die in der Regel wesentlich größere Poren aufweisen als die Zeolithe und somit für eine schnelle Diffusion der Reaktanden zu den katalytisch aktiven Metallkristalliten sorgen.

[0035] Zur Erzielung einer möglichst hohen Oxidationsaktivität für die Kohlenwasserstoffe ist eine Konzentration der Edelmetalle auf den Zeolithen ausreichend, die nur 1 bis 50% der Konzentration der Edelmetalle auf den Trägeroxiden beträgt. Unter Berücksichtigung des Gewichtsverhältnisses von Trägeroxiden zu Zeolithen ergibt sich somit im Katalysator ein Massenverhältnis der auf den Zeolithen abgeschiedenen Edelmetalle zu den auf den Trägeroxiden abgeschiedenen Edelmetalle zwischen 1:100 und 1:10. Die Konzentration der Edelmetalle, bezogen auf das Gesamtgewicht, des Katalysators liegt bevorzugt zwischen 0,05 und 10 Gew.-%.

[0036] Die Trägeroxide Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Aluminiumsilicat weisen spezifische Oberflächen von mehr als 5, bevorzugt von mehr als 50, und insbesondere von mehr als 100 m²/g auf. Sie können einzeln oder in Mischung eingesetzt werden. Geeignet sind auch binäre oder ternäre Mischoxide aus den genannten Trägeroxiden, insbesondere ein Aluminium/Silicium/Titan-Mischoxid. Zur Stabilisierung ihrer spezifischen Oberfläche gegenüber hohen Temperaturen können diese Oxide noch in bekannter Weise mit geeigneten Stabilisatoren wie Lanthanoxid und/oder Bariumoxid dotiert sein. Die Konzentrationen der Stabilisierungskomponenten liegen dabei pro Komponente zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des stabilisierten Materials.

[0037] In einer besonders günstigen Ausführungsform des Katalysators enthält er eine Mischung aus einem Aluminiumsilicat und wenigstens einem Zeolithen. Besonders geeignet sind Aluminiumsilicate mit einem Gehalt an Siliciumdioxid zwischen 0,5 und 20, bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-%, und einer spezifischen Oberfläche von mehr als 50 m²/g.

[0038] Von der großen Zahl der Zeolithe eignen sich Beta-Zeolithe, Zeolithe vom Faujasite-Typ, wie zum Beispiel Y-Zeolithe, insbesondere dealuminierte Y-Zeolithe, Mordenite und hoch siliciumdioxidhaltige Zeolithe vom Pentasil-Typ, insbesondere ZSM-5. Sie können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden. Bevorzugt werden diese Zeolithe in ihrer sauren H⁺-Form eingesetzt. Als besonders geeignet haben sich dealuminierte Y-Zeolithe und ZSM-5 Zeolithe, jeweils mit einem Modul von mehr als 30, bevorzugt von mehr als 40, erwiesen. Das Modul eines Zeolithen bezeichnet sein Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid. Als Edelmetall wird bevorzugt Platin verwendet.

[0039] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators werden die Trägermaterialien (Trägeroxide und Zeolithe) mit Vorläufersubstanzen der Edelmetalle auf der Basis aminkomplexierter Verbindungen wie zum Beispiel Ethanolaminplatin(IV)-hexahydroxid imprägniert und anschließend calciniert. Es hat sich gezeigt, dass die aminkomplexierten Verbindungen am besten für die Einhaltung der geforderten Partikelgrößen zwischen 1 und 6 nm geeignet sind. Unterstützt wird die Bildung kleiner und sehr homogen verteilter Metallkristallite durch Calcinieren des imprägnierten Pulvermaterials durch eine sogenannte Flash- oder Sprühdcalciniert. Bei der Sprühdcalciniert wird das mit den Vorläufersubstanzen imprägnierte und noch feuchte Trägermaterial in einen Strom heißer Gase mit einer Temperatur zwischen 500 und 1000°C eingeblasen und innerhalb weniger Sekunden, in der Regel innerhalb von weniger als einer Sekunde, sowohl getrocknet als auch calciniert. Durch Einsatz reduzierend beziehungsweise oxidierend wirkender Gase können die Pulvermaterialien entsprechend konditioniert werden. Die optimalen Verweilzeiten der Pulvermaterialien im heißen Gasstrom liegen zwischen 0,1 und 10 Sekunden. Die für die Sprühdcalciniert benötigten heißen Gase werden gewöhnlich durch Verbrennen eines Luft/Brennstoff-Gemisches erzeugt, wobei als Brennstoff bevorzugt Erdgas eingesetzt wird. Eine Beschreibung der Sprühdcalciniert findet sich in der DE 198 21 144 A1.

[0040] Wie gefunden wurde, gewährleistet die Sprühdcalciniert eine sehr feine Verteilung der Kristallite der Edelmetalle auf der Oberfläche der Trägermaterialien, weil während der sekundenschnellen Calcination für die Kristallite keine Zeit verbleibt, um sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern zu können.

[0041] Die unterschiedliche Beladung der Trägeroxide und der Zeolithe mit den Edelmetallen kann durch separate Präparation der Pulvermaterialien eingehalten werden.

[0042] Die mit den Edelmetallen katalysierten Pulvermaterialien werden zu einer bevorzugt wäßrigen Beschichtungsdispersion verarbeitet. Hierzu werden sie in Wasser dispergiert und in einer Kugelmühle auf eine einheitliche Korngröße zwischen 2 und 5 µm vermahlen und homogenisiert. Anschließend werden sie in Form einer Beschichtung auf die Innenwände der Strömungskanäle von üblichen monolithischen Wabenkörpern aufgebracht. Zur Fixierung der Beschichtung auf dem Wabenkörper wird sie getrocknet und calciniert. Die Calcinierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C für die Dauer zwischen 0,5 und 4 Stunden.

[0043] Zur Einhaltung der Forderungen bezüglich der Oxidationsstufe der Edelmetalle und der benachbarten Metallatome muß die Beschichtung des fertigen Katalysators in einem abschließenden Arbeitsgang zum Beispiel in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom reduziert werden. Bevorzugt wird hierfür Formiergas (95 Vol.-% Stickstoff + 5 Vol.-% Wasserstoff) eingesetzt. Wie kombinierte Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES, EXAFS) ergeben haben, weisen die Edelmetalle der so hergestellten Katalysatoren eine durchschnittliche Oxidationsstufe von unter +2 und eine Anzahl der direkt benachbarten Edelmetallatome von etwa 4 auf. Die Anzahl der Sauerstoff-Liganden liegt etwa bei 2. Die hier angeführten Untersuchungsmethoden TEM, XANES und EXAFS sind sogenannte "Bulk-Untersuchungsmethoden" und liefern daher nur Durchschnittswerte gemittelt über den gesamten Katalysator. Die individuelle Oxidationsstufe, Ligandenzahl etc. eines Edelmetallatoms kann selbstverständlich von diesem Mittelwert abweichen. Diese Werte weisen darauf hin, dass die Edelmetall-Kristallite weitgehend reduziert sind und somit dem metallischen Zustand sehr nahe kommen. Dieser "metallähnliche Zustand" der Edelmetalle läßt sich nur unter Verwendung von Edelmetallvorläuferverbindungen erzielen, die organische Liganden, wie z.B. Ethanolamin im Falle der Verbindung Ethanolaminplatin(IV)-hexahydroxid, besitzen. Durch die Verwendung solcher Edelmetallvorläufersubstanzen mit organischen Liganden kommt es im Verlauf der unter Sauerstoffatmosphäre ablaufenden Calcinierung zu einer Autoreduktion des Platins. Platinpartikel mit Oxidationsstufen unterhalb von +2, die einer sehr hohen Aktivität entsprechen, werden hierdurch erhalten. Ein sich anschließender Reduktionsprozeß im Stickstoff-Wasserstoff-Strom führt zu einer weiteren Abnahme der Oxidationsstufe und somit zu einem noch stärkeren Überführen in den "metallähnlichen Zustand". Die Beschichtungskonzentration auf dem Wabenkörper hängt vom jeweiligen Anwendungsfall ab und liegt in der Regel zwischen 50 und 400 Gramm pro Liter des Wabenkörpers.

[0044] Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich hervorragend als Oxidationskatalysator für die Reinigung der Abgase eines Dieselmotors, welche durch Maßnahmen am Motor, wie zum Beispiel einer Abgasrückführung, nur eine sehr geringe Konzentration an Stickoxiden (kleiner 100 ppm) aufweist und dessen Temperatur im Betrieb im Bereich zwischen 100 und 500°C variiert.

Untersuchungen zur Verkokung von Trägermaterialien durch Adsorption von Kohlenwasserstoffen:

[0045] Der erfindungsgemäße Katalysator wird im Abgas von Dieselmotoren mit überwiegend sehr niedrigen Abgastemperaturen eingesetzt. Er unterliegt daher der Gefahr einer Vergiftung und Verkokung durch Ablagerung von VOFs auf den Trägermaterialien. Daher wurde im folgenden die Neigung von Trägermaterialien untersucht, durch Adsorption und Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu verkoken. Untersucht wurde ein Aluminiumsilicat (im folgenden als $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ bezeichnet) mit einem Gehalt an Siliciumdioxid von 5 Gew.-% und einer spezifischen Oberfläche von 153 m²/g sowie ein Y-Zeolith mit einem Modul von 60. Es wurden sowohl die reinen Pulvermaterialien als auch mit Platin katalysierte Pulver untersucht. Die mit Platin katalysierten Pulver wurden wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt.

[0046] Zur Bestimmung der Verkokungsneigung wurden jeweils 2 g des Pulvermaterials in eine Porzellanschale gegeben und mit 1 g eines Erdöldestillats (Gemisch aus paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen im Bereich C_{10} bis C_{16} ; Hydrosol P 180 HC der Firma Veba-Oel) getränkt und anschließend für 3 Minuten zermörsert. Das feuchte, homogenisierte Pulver wurde auf einer Aluminiumfolie verteilt und unter einer Infrarotlampe bei 150°C für 30 Minuten getrocknet. Die Spaltungsaktivität des so behandelten Pulvers wurde zunächst qualitativ, visuell bewertet. Anschließend wurde eine quantitative Bestimmung der Kohlenstoffablagerung durch Oxidieren des Kohlenstoffs mittels Sauerstoff und UV-spektroskopischem Nachweis des gebildeten Kohlendioxids vorgenommen. Die quantitative Bestimmung bestätigte die qualitative, visuelle Bewertung.

[0047] Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Untersucht wurde auch eine Pulvermischung (Pulver 5 in Tabelle 1) aus sechs Gewichtsanteilen von Pulver 2 und einem Gewichtsanteil von Pulver 4.

[0048] Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen eindeutig, dass die reinen Trägermaterialien ohne Platin, insbesondere der Y-Zeolith, eine sehr hohe Spaltungsaktivität besitzen. Beim Dauerbetrieb eines Dieselmotors im Niederlastbereich ist also damit zu rechnen, daß eine große Menge der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe auf nicht katalysierten Trägermaterialien abgelagert und gespalten werden. Die Poren der Trägeroxide und der Zeolithe werden "verklebt" und stehen für die katalytischen Prozesse nicht mehr zur Verfügung. Eine deutliche Aktivitätsverschlechterung des Katalysators ist die Folge.

[0049] Erfolgt dagegen eine Imprägnierung der Trägeroxide und der Zeolithe mit Platin, nimmt die Neigung zur Ablagerung von Kohlenwasserstoffen sehr stark ab, da die durch die Spaltung gebildeten Bruchstücke der Kohlenwas-

serstoffe auch schon bei relativ niedrigen Temperaturen von oberhalb 150°C an Platin nahezu vollständig zu CO₂ und H₂O oxidiert werden. Eine Ablagerung von Kohlenwasserstoffen und eine damit verbundene stetige Verschlechterung der katalytischen Aktivität wird auf diese Art und Weise verhindert. Es erfolgt somit eine kontinuierliche Verbrennung der sich ablagernden Kohlenwasserstoffe. Dadurch wird die Akkumulation von Kohlenwasserstoffen auf dem Katalysator vermieden. Eine solche Akkumulation würde bei erhöhten Abgastemperaturen zu einer plötzlichen Verbrennung dieser akkumulierten Kohlenwasserstoffe und der Freisetzung einer hohen Exothermie führen und den Katalysator thermisch schädigen.

Tabelle 1:

Bestimmung der Verkokungsneigung von Trägermaterialien und Katalysatorformulierungen				
Nr.	Pulver	Pt-Gehalt [Gew.-%]	Optische Bewertung [Farbänderung]	Kohlenstoffgehalt [Gew.-%]
1	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	-	Weiß → braun	0,15
2	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,95	Grau → grau	0,02
3	Y-Zeolith	-	Weiß → dunkelbraun	1,78
4	Y-Zeolith,	0,05	Hellgrau → hellgrau	0,03
5	Pulver 2 + Pulver 4 (6/1)	0,82	Hellgrau → hellgrau	0,03

Beispiel 1

[0050] Es wurde ein Katalysator aus einem Gemisch zweier mit Platin katalysierter Pulver angefertigt.

[0051] Zur Herstellung von Pulver 1 wurde 1 kg eines Aluminiumsilicats (5 Gew.-% Siliciumdioxid; spezifische Oberfläche: 153 m²/g) in einem Dragierkessel vorgelegt. Das Aluminiumsilicat besaß eine Wasseraufnahmekapazität von 800 ml/kg. Unter ständigem Umwälzen wurde das Aluminiumsilicat mit 766 ml einer wäßrigen Lösung von Ethanolaminplatin(IV)-hexahydroxid ((EA)₂Pt(OH)₆ = (HO-C₂H₄-NH₃)₂+Pt^{IV}(OH)₆) mit einem Volumenstrom von 56 ml/(kg·min) besprüht. Das noch rieselfähige, feuchte Pulver wurde durch Einblasen in einen durch Methanverbrennung erzeugten heißen Gasstrom bei einer Gastemperatur von 780°C und einer Verweilzeit im Gasstrom von circa einer Sekunde calciniert (Sprühcalciniierung).

[0052] Das so hergestellte Pt-Aluminiumsilicatpulver (Pulver 1) wies einen Platingehalt von 2,79 Gew.-% auf.

[0053] Zur Herstellung von Pulver 2 wurde 1 kg eines Y-Zeolithen mit einem Modul von 60 in einem Dragierkessel vorgelegt. Der Zeolith besaß eine Wasseraufnahmekapazität von 1350 ml/kg. Unter ständigem Umwälzen wurde der Y-Zeolith mit 242 ml einer wäßrigen Lösung von Ethanolaminplatin(IV)-hexahydroxid mit einem Volumenstrom von 56 ml/(kg·min) besprüht. Das noch rieselfähige, feuchte Pulver wurde wie Pulver 1 calciniert.

[0054] Das Pt-Zeolithpulver (Pulver 2) wies einen Platingehalt von 0,88 Gew.-% auf.

[0055] 6 Anteile von Pulver 1 und ein Anteil von Pulver 2 wurden in Wasser dispergiert und durch Mahlen in einer Kugelmühle homogenisiert. Die Feststoffkonzentration der fertigen Beschichtungsdispersion betrug 35 Gew.-%. Der pH-Wert der Beschichtungsdispersion betrug 6,5. Ein offenzelliger Wabenkörper aus Cordierit mit einem Durchmesser von 11,83 cm, einer Länge von 7,6 cm, einer Zelldichte von 62 cm⁻² und einer Wandstärke der Strömungskanäle von 0,2 mm wurde durch Eintauchen in diese Dispersion mit 126 g Trockenmasse pro Liter Wabenkörpervolumen beschichtet. Die Beschichtung wurde bei 120°C an Luft getrocknet und bei 300°C für 4 h an Luft calciniert und abschließend in einem Strom aus Formiergas für 2 h bei 500°C reduziert.

[0056] Der fertige Katalysator enthielt pro Liter Katalysatorvolumen 3,17 g Platin.

[0057] Tabelle 2 gibt die wichtigsten Herstellbedingungen für die Katalysatoren dieses und der folgenden Beispiele wieder. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der physikochemischen Analysen dieser Katalysatoren mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES, EXAFS).

[0058] Der Katalysator von Beispiel 1 zeigte eine sehr gleichmäßige Verteilung der Platinpartikel mit Partikelgrößen zwischen 1 und 5 nm auf den Trägermaterialien. Die durchschnittliche Oxidationsstufe betrug zwei und die Anzahl der direkt benachbarten Platinatome vier. Dieses Ergebnis weist daraufhin, dass die Platinpartikel auf den Trägermaterialien weitgehend reduziert sind und somit dem metallischen Zustand ähneln.

[0059] Die Anwendungsbeispiele 1 bis 3 zeigen, dass dieser metallähnliche Zustand zu einer sehr hohen katalytischen Aktivität des Katalysators führt, die dem bisherigen Stand der Technik (Katalysatoren der Vergleichsbeispiele

VB1 bis VB5) sowohl in der Frischaktivität als auch in der Dauerhaltbarkeit deutlich überlegen ist.

Beispiel 2:

- 5 [0060] Es wurde ein zweiter Katalysator entsprechend Beispiel 1 hergestellt.
 [0061] Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde die Beladung der Pulver mit Platin annähernd halbiert. Pulver 1 (Pt-Aluminiumsilicat) wies einen Platingehalt von 1,24 Gew.-% und Pulver 2 (Pt-Y-Zeolith) wies einen Platingehalt von 0,38 Gew.-% auf.
 10 [0062] 6 Anteile von Pulver 1 und ein Anteil von Pulver 2 wurden in Wasser dispergiert und entsprechend der Vorschrift in Beispiel 1 behandelt. Die Beladung des beschichteten Wabenkörpers betrug ebenfalls 126 g Trockenmasse.
 [0063] Der fertige Katalysator enthielt pro Liter Katalysatorvolumen 1,41 g Platin.
 [0064] Die Ergebnisse der physikochemischen Untersuchungen entsprachen denen von Beispiel 1 und sind in Tabelle 3 aufgelistet.

15 **Beispiel 3:**

- [0065] Es wurde ein dritter Katalysator entsprechend Beispiel 1 hergestellt.
 [0066] Der Wabenkörper wurde mit der Beschichtungsdispersion von Beispiel 2 beschichtet. Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde die Beladung des Wabenkörpers jedoch auf 63 g Trockenmasse halbiert.
 20 [0067] Der fertige Katalysator enthielt pro Liter Katalysatorvolumen 0,705 g Platin.
 [0068] Die Ergebnisse der physikochemischen Untersuchungen entsprachen denen von Beispiel 1 und sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Vergleichsbeispiel 1:

- 25 [0069] Es wurde ein Vergleichskatalysator mit einer katalytischen Beschichtung gemäß der DE 197 53 738, Beispiel 1, hergestellt. Im Einzelnen verlief die Herstellung wie folgt:
 [0070] Es wurde 1 kg einer Mischung aus Aluminiumsilicat und Y-Zeolith im Gewichtsverhältnis 6:1 in einem Drägerkessel vorgelegt. Die Mischung besaß eine Wasseraufnahmekapazität von 1020 ml/kg. Sie wurde unter ständigem
 30 Umwälzen mit 833 ml einer wäßrigen Lösung von Ethanolaminplatin(IV)-hexahydroxid mit einem Volumenstrom von 56 ml/(kg·min) besprüht. Das noch rieselfähige Pulver wurde für die Dauer von 12 Stunden bei 150°C im Ofen getrocknet und anschließend zur Fixierung des Platins für die Dauer von 4 Stunden bei 300°C in Luft calciniert. Im folgenden wird diese konventionelle Art der Calciniierung als Ofencalciniierung bezeichnet. Das so hergestellte Pulver enthielt 2,52 Gew.-% Platin, bezogen auf sein Gesamtgewicht.
 35 [0071] Das Pulver wurde in Wasser dispergiert und durch Mahlen in einer Kugelmühle homogenisiert. Die Feststoffkonzentration der fertigen Beschichtungsdispersion betrug 35 Gew.-% bei einem pH-Wert von 6,5. Ein Wabenkörper wurde durch Eintauchen in diese Dispersion mit 126 g Trockenmasse pro Liter Wabenkörpervolumen beschichtet. Die Beschichtung wurde bei 120°C an Luft getrocknet und bei 300°C für 4 h an Luft calciniert und abschließend in einem Strom aus Formiergas für 2 h bei 500°C reduziert.
 40 [0072] Der fertige Katalysator enthielt pro Liter Katalysatorvolumen 3,17 g Platin.
 [0073] Die physikochemischen Untersuchungen des Katalysators zeigten eine gleichmäßige Verteilung der Platinpartikel mit Partikelgrößen zwischen 3 und 8 nm. Die durchschnittliche Oxidationsstufe der Platinatome betrug 2,5 und die Anzahl der direkt benachbarten Platinatome 2.

45 **Vergleichsbeispiel 2:**

- [0074] Es wurde ein weiterer Vergleichskatalysator gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 1 wurde auf die abschließende Reduktion des Katalysators verzichtet.
 50 [0075] Die physikochemischen Untersuchungen des Katalysators zeigten eine gleichmäßige Verteilung der Platinpartikel mit Partikelgrößen zwischen 3 und 8 nm. Die durchschnittliche Oxidationsstufe der Platinatome betrug 3,0 und die Anzahl der direkt benachbarten Platinatome 0,5.

Vergleichsbeispiel 3:

- 55 [0076] Es wurde ein weiterer Vergleichskatalysator analog zu Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 1 wurde jedoch das mit Platin imprägnierte Pulvergemisch nicht calciniert, sondern sofort zu einer wäßrigen Beschichtungsdispersion verarbeitet. Die Dispersion wies einen pH-Wert von 6,5 auf. Die Analyse der wäßrigen Phase der Beschichtungsdispersion ergab keine Anzeichen für abgelöste Platinbestandteile.

[0077] Mit dieser Dispersion wurde ein weiterer Wabenkörper beschichtet, getrocknet, calciniert und reduziert. Die Beschichtungsmengen waren mit denen von Vergleichsbeispiel 1 identisch.

[0078] Die physikochemischen Untersuchungen des Katalysators zeigten eine gleichmäßige Verteilung der Platinpartikel mit Partikelgrößen zwischen 3 und 8 nm. Die durchschnittliche Oxidationsstufe der Platinatome betrug 2,5 und die Anzahl der direkt benachbarten Platinatome 2.

Vergleichsbeispiel 4:

[0079] Es wurde ein weiterer Vergleichskatalysator analog zu Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 1 wurde als Platinvorläufersubstanz Tetraaminplatin(II)nitrat eingesetzt. Die Beschichtung des Wabenkörpers und die thermische Behandlung erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0080] Die physikochemischen Untersuchungen des Katalysators zeigten eine inhomogene Verteilung der Platinpartikel auf den Trägermaterialien mit Partikelgrößen zwischen 5 und 20 nm. Die durchschnittliche Oxidationsstufe der Platinatome betrug 3,2. Es konnten keine direkt benachbarten Platinatome festgestellt werden.

Vergleichsbeispiel 5:

[0081] Es wurde ein weiterer Vergleichskatalysator analog zu Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 1 wurde als Platinvorläufersubstanz Hexachloro(IV)platinsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eingesetzt. Die Beschichtung des Wabenkörpers und die thermische Behandlung erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0082] Die physikochemischen Untersuchungen des Katalysators zeigten eine inhomogene Verteilung der Platinpartikel auf den Trägermaterialien mit Partikelgrößen zwischen 10 und 25 nm. Die durchschnittliche Oxidationsstufe der Platinatome betrug 3,5. Es konnten keine direkt benachbarten Platinatome festgestellt werden.

Tabelle 2: Zusammensetzung und Herstellbedingungen der untersuchten Katalysatoren

Beispiel	Platinsalz	Konzentration [g/l]	Gewichtsverhältnis Aluminium- silicat/Zeolith	Platin- beladung [g/l]	Calcinierung des Pulvermaterials	Reduktion der calci- nierten Beschichtung
B1	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3,17	Sprühcalcinierung	ja
B2	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	1,41	Sprühcalcinierung	ja
B3	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	0,705	Sprühcalcinierung	ja
VB1	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3,17	Ofencalcinierung	ja
VB2	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3,17	Ofencalcinierung	nein
VB3	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3,17	keine	ja
VB4	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	126	6:1	3,17	Ofencalcinierung	ja
VB5	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	126	6:1	3,17	Ofencalcinierung	ja

Tabelle 3: Platin-Dispersion (TEM), mittlere Partikelgröße der Pt-Kristallite (TEM), Oxidationsstufe (XANES) und Anzahl der Sauerstoff- (EXAFS) und Platin-Liganden (EXAFS) des Platins der Katalysatoren aus den Beispielen B1 bis B3 und VB1 bis VB5

Beispiel	Platin-Dispersion (TEM)	mittlere Partikelgröße (TEM) [nm]	Oxidationsstufe (XANES)	Pt-Liganden (EXAFS)	O ₂ -Liganden (EXAFS)
B1	sehr homogen	3	+ 2,0	3,9	1,9
B2	sehr homogen	3	+ 2,0	3,9	1,9
B3	sehr homogen	3	+ 2,0	3,9	1,9
VB1	homogen	8	+ 2,5	2,0	4,0
VB2	homogen	8	+ 3,0	0,5	3,4
VB3	homogen	8	+ 2,5	2,0	4,0
VB4	inhomogen	20	+ 3,2	0,0	5,4
VB5	inhomogen	25	+ 3,5	0,0	5,7

Anwendungsbeispiel 1:

[0083] Die Dauerhaltbarkeit der Katalysatoren wurden an einem PKW mittels eines definiert ablaufenden Dauerstandtests über 40000 km überprüft. Als Fahrzeug für den Prüf- und den Dauerlaufzyklus diente ein PKW mit einem 1,9 L DI Motor und einer Leistung von 81 kW. Die Fahrzeugrollenprüfungen wurden mit einem nach Euro 2 Standard vorgeschriebenen, handelsüblichen Dieseltreibstoff mit einem Schwefelgehalt unter 500 Gew.-ppm durchgeführt.

[0084] Zur Messung der im Abgas enthaltenen Gaskomponenten wurden die in Tabelle 4 angegebenen Meßgeräte verwendet.

Tabelle 4:

Zusammenstellung der Meßgeräte zur Messung der Abgaskonzentration		
Analysiertes Gas	Meßgerät	Hersteller
O ₂	Oxymat	Siemens AG
HC	FID	Pierburg Meßtechnik
NO _x	CLD 700 Elht	Zellweger ECO-Systeme
CO	Binos	Rosemount
CO ₂	Binos	Rosemount
SO ₂	Binos	Rosemount

[0085] Die gemessenen Schadstoffemissionen der Katalysatoren im europäischen MVEG-A Prüfzyklus sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5:

5	Schadstoffemissionen der Katalysatoren B1, VB1, VB2 und VB3 nach einem Dauerlauf von 40000 km an einem PKW mit einem 1,9 l DI-Motor und 81 kW Leistung. EU3 bezeichnet die vom Jahre 2000 an gültigen Schadstoffgrenzwerte für PKW in der Europäischen Union				
	Beispiel	CO [g/km]	HC [g/km]	NOx [g/km]	Partikel [g/km]
10	EU3	0,65	0,06	0,5	0,05
	B1	0,43	0,04	0,43	0,02
	VB1	0,65	0,05	0,44	0,02
	VB2	0,75	0,06	0,44	0,02
	VB3	0,68	0,06	0,44	0,02

Anwendungsbeispiel 2:

[0086] Abgaskatalysatoren von modernen Dieselmotoren werden sehr häufig einem Dauerbetrieb bei sehr niedrigen Abgastemperaturen ausgesetzt. In diesem Betriebszustand liegen die Abgastemperaturen unterhalb der normalen Arbeitstemperatur der Katalysatoren. Es kommt daher zu einer anwachsenden Ablagerung von Kohlenwasserstoffen und Ruß auf den Katalysatoren, die beim Wechsel in den Vollastbetrieb und Erreichen der Arbeitstemperatur der Katalysatoren innerhalb kurzer Zeit Abbrennen und infolge der dabei frei werdenden hohen Exothermie zu einer Schädigung der Katalysatoren führen.

[0087] Solche Verhältnisse treten immer dann auf, wenn der Fahrer nach einer sehr langen Fahrt im Niederlastbetrieb in einen höheren Lastbetrieb wechselt.

[0088] Diese Betriebszustände können durch eine sogenannte Leerlauf-Abbrand-Alterung an einem Fahrzeugrollenprüfstand simuliert werden. Zunächst wird das Fahrzeug für 8 Stunden im Leerlauf bei Abgastemperaturen um 100°C vor Katalysator betrieben. Danach wird schlagartig in den Vollastbetrieb beschleunigt. Dies führt zu einem Abbrennen der auf dem Katalysator abgelagerten Kohlenwasserstoffe und von Ruß innerhalb einer kurzen Zeit mit Temperaturspitzen bis zu 800°C und mehr. Dieser Zyklus aus Leerlauf und Vollastbetrieb kann zur forcierten Alterung des Katalysators mehrfach wiederholt werden.

[0089] Die Katalysatoren der Beispiele B1 und der Vergleichsbeispiele VB1 bis VB3 wurden zwölf Zyklen aus Leerlauf und Vollastbetrieb ausgesetzt. Die Anspringtemperaturen der Katalysatoren für den Umsatz von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen wurden vor und nach der 96 Stunden dauernden Leerlauf-Abbrand-Alterung direkt am Motorprüfstand gemessen.

[0090] Die ermittelten Anspringtemperaturen für Kohlenmonoxid CO und Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 6 sowohl für den Frischzustand als auch nach Alterung zusammengefasst.

Tabelle 6:

40	Anspringtemperaturen (T_{50} = Temperatur, bei der 50 % Umsatz erfolgt) für CO und HC im Frischzustand und nach 96 h Leerlauf-Abbrand-Alterung der Katalysatoren B1, VB1, VB2 und VB3				
	Beispiel	$T_{50,CO}$ [°C]		$T_{50,HC}$ [°C]	
45		frisch	gealtert	frisch	gealtert
	B1	135	145	145	154
	VB1	138	163	146	164
	VB2	143	173	149	174
50	VB3	137	166	147	169

[0091] Wie die Ergebnisse der Tabelle 6 zeigen, sind die Anspringtemperaturen für Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe beim erfindungsgemäßen Katalysator von Beispiel 1 im Frischzustand vergleichbar mit den Werten der Vergleichskatalysatoren. Nach Alterung weist er jedoch deutlich bessere Anspringtemperaturen als die Vergleichskatalysatoren auf. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß im erfindungsgemäßen Katalysator die emittierten Kohlenwasserstoffe schon bei sehr niedrigen Abgastemperaturen kontinuierlich verbrannt werden. Damit wird eine starke Akkumulation von Kohlenwasserstoffen auf dem Katalysator vermieden. Somit treten die gewöhnlich mit hohen Tem-

peraturspitzen verbundenen schlagartigen Abbrände der gespeicherten Kohlenwasserstoffe im erfindungsgemäßen Katalysator nur im geringeren und wesentlich abgeschwächten Maße auf. Dadurch wird die Alterung des Katalysators verlangsamt.

5 Anwendungsbeispiel 3:

[0092] In einer weiteren Prüfung wurden die Katalysatoren der Beispiele und Vergleichsbeispiele einer 16-stündigen hydrothermalen Ofenalterung bei 750°C in Luft mit 10 Vol.-% Wasserdampf und 20ppm Schwefeldioxid ausgesetzt.

10 [0093] Vor und nach der hydrothermalen Alterung wurden die Anspringtemperaturen der Katalysatoren für Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe an einer Synthesegasanlage gemessen. Die gewählten Prüfbedingungen und die Gaszusammensetzung sind in Tabelle 7 aufgelistet. Als Kohlenwasserstoffkomponente wurde Propen verwendet.

Tabelle 7:

Gaszusammensetzung zur Bestimmung der Anspringtemperaturen für Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe (C ₃ H ₆)			
Komponente	Konzentration	Komponente	Konzentration
CO	350 [vppm]	O ₂	6 [Vol.-%]
H ₂	117 [vppm]	H ₂ O	10 [Vol.-%]
C ₃ H ₆	90 [ppmC ₃]	CO ₂	10,7 [Vol.-%]
SO ₂	20 [vppm]	N ₂	Rest
NO	270 [vppm]		

25 [0094] Für die Messung der Anspringtemperaturen wurden Katalysatorbohrkerne mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 76 mm verwendet, die mit einer Gasmenge von 1950 NI/h, entsprechend einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h⁻¹, belastet wurden. Das Abgas wurde während der Messungen mit einer Rate von 15°C/min aufgeheizt.

[0095] Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 8 für die frischen und gealterten Katalysatoren aufgeführt.

30

Tabelle 8:

Anspringtemperaturen der Katalysatoren der Beispiele B1-B3 und VB1-VB5 im Frischzustand und nach Ofenalterung (16h, 750°C, Luft +10 Vol.-% H ₂ O + 20 ppm SO ₂)				
Beispiel	T _{50,CO} [°C]		T _{50,HC} [°C]	
	frisch	gealtert	frisch	gealtert
B1	123	183	142	197
VB1	133	197	148	207
VB2	142	207	157	215
VB3	138	202	151	210
VB4	148	215	161	235
VB5	157	227	173	247
B2	137	198	154	211
B3	152	214	167	227

45 [0096] Die Katalysatoren der Beispiele B1 und VB1 bis VB5 weisen alle den selben Platingehalt von 3,17 g/l (entspricht 90 g/ft³) auf und sind somit bezüglich ihrer globalen Zusammensetzung identisch. Die Katalysatoren der Beispiele B2 und B3 besitzen dagegen nur etwa die Hälfte, beziehungsweise ein Viertel, des Edelmetallgehaltes der anderen Katalysatoren und können daher mit B1, VB1 - VB5 nicht direkt verglichen werden. B2 und B3 wurden daher am Ende der Tabelle 8 aufgeführt.

55

Patentansprüche

1. Katalysator für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren enthaltend wenigstens einen Zeolithen sowie zu-

sätzlich wenigstens eines der Trägeroxide Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Aluminiumsilicat sowie deren Mischoxide und wenigstens eines der Edelmetalle Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Gold und Silber,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Atome der Edelmetalle eine mittlere Oxidationsstufe von weniger als +2,5 aufweisen, im Mittel mehr als 3 Metall-Liganden und weniger als 3 Sauerstoff-Liganden besitzen und auf den Zeolithen und Trägeroxiden in Form von Kristalliten mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 1 und 6 nm vorliegen.

2. Katalysator nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Gewichtsverhältnis der Trägeroxide zu den Zeolithen zwischen 10:1 bis 2:1 beträgt.

3. Katalysator nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Massenverhältnis der auf den Zeolithen abgeschiedenen Edelmetalle zu den auf den Trägeroxiden abgeschiedenen Edelmetalle im Katalysator zwischen 1:100 und 1:10 beträgt.

4. Katalysator nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Edelmetalle in einer Konzentration von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, vorliegen.

5. Katalysator nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass er als Trägeroxide binäre oder ternäre Mischoxide der genannten Oxide enthält.

6. Katalysator nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Trägeroxide mit Lanthanoxid und/oder Bariumoxid dotiert sind.

7. Katalysator nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass er einen Y-Zeolithen und/oder einen ZSM-5 Zeolithen enthält, wobei beide Zeolithe ein Modul von mehr als 40 besitzen.

8. Katalysator nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Platingruppenmetall Platin vorliegt.

9. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass er in Form einer Beschichtung auf den Innenwänden der Strömungskanäle eines monolithischen Wabenkörpers in einer Konzentration von 50 bis 400 Gramm pro Liter Volumen des Wabenkörpers aufgebracht ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators auf einem monolithischen Wabenkörper nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass zunächst die Trägeroxide und die Zeolithe separat mit Vorläuferverbindungen der Edelmetalle imprägniert, im noch feuchten Zustand durch Einblasen in 500 bis 1000°C heiße Verbrennungsabgase innerhalb von 0,1 bis 10 Sekunden calciniert und dann zu einer gemeinsamen Beschichtungsdispersion verarbeitet werden, mit welcher anschließend der monolithische Wabenkörper beschichtet und die Beschichtung danach getrocknet, calciniert und abschließend reduziert wird.

11. Verwendung des Katalysators nach einem der vorstehenden Ansprüche für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 4212

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 923 981 A (DEGUSSA) 23. Juni 1999 (1999-06-23) * Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 8 * * Spalte 3, Zeile 18 - Zeile 28 * ---	1,4,7-11	B01D53/94 B01J23/40
A	EP 0 920 913 A (DEGUSSA) 9. Juni 1999 (1999-06-09) * Seite 2, Zeile 58 - Seite 3, Zeile 20 * * Seite 4, Zeile 26 - Zeile 30 * * Seite 5, Zeile 42 - Zeile 57; Beispiel 1 * ---	1,4,6-11	
D	& DE 197 53 738 A 10. Juni 1999 (1999-06-10) ---		
A	US 5 855 854 A (SHINZAWA MOTOHIRO ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) * Spalte 3, Zeile 2 - Zeile 39 * * Spalte 5, Zeile 65 - Spalte 6, Zeile 18 * * Spalte 7, Zeile 55 - Zeile 65 * * Spalte 9, Zeile 21 - Zeile 42 * ---	1,4,6-11	
A	EP 0 714 692 A (ICT CO LTD) 5. Juni 1996 (1996-06-05) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 2 * * Seite 3, Zeile 15 - Zeile 21 * * Seite 4, Zeile 13 - Zeile 25 * * Seite 4, Zeile 36 - Zeile 53; Ansprüche 1-10 * ---	1-11	B01D B01J
A	EP 0 352 398 A (TANAKA PRECIOUS METAL IND) 31. Januar 1990 (1990-01-31) * das ganze Dokument * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 4. September 2000	Prüfer Cubas Alcaraz, J
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 4212

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0923981 A	23-06-1999	DE 19756144 A	01-07-1999
		JP 11244695 A	14-09-1999
		US 6077489 A	20-06-2000
EP 0920913 A	09-06-1999	DE 19753738 A	10-06-1999
		AU 9520998 A	24-06-1999
		BR 9805160 A	23-11-1999
		CN 1220917 A	30-06-1999
		CZ 9803970 A	16-06-1999
		JP 11226426 A	24-08-1999
		PL 330064 A	07-06-1999
US 5855854 A	05-01-1999	JP 9122489 A	13-05-1997
		DE 19645955 A	12-06-1997
EP 0714692 A	05-06-1996	JP 2891609 B	17-05-1999
		JP 7024260 A	27-01-1995
EP 0352398 A	31-01-1990	JP 2076459 C	09-08-1996
		JP 7112543 B	06-12-1995
		JP 63190641 A	08-08-1988
		US 4833114 A	23-05-1989

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82